Ueber das

Para-Tritolylphosphin

und einige Derivate desselben.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Felix Ohm

aus Coelln a./Elbe.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1891.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

A. Michaelis und A. Reese[1] war es im Jahre 1882 gelungen, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die ätherische Lösung eines Trichlorids der Stickstoffgruppe und Chlor- oder Brombenzol eine einfache und allgemeine Darstellungsweise tertiärer Verbindungen der Radicale der aromatischen Reihe mit den Elementen der Stickstoffgruppe aufzufinden und ein Triphenylphosphin, Triphenylarsin und Triphenylstibin darzustellen. Es war vorauszusehen, dass nach derselben Methode die Homologen dieser Verbindung erhalten werden könnten. Die Darstellung der drei isomeren Tritolylstibine von A. Michaelis und Genzken[2] bestätigte diese Voraussetzung.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. Michaelis habe ich das p-Tritolylphosphin dargestellt und die Eigenschaften desselben untersucht. Im Nachstehenden theile ich die gewonnenen Resultate mit.

Als Ausgangsmaterial verwandte ich das

p-Bromtoluol.

Nach der Sandmeyer'schen Methode wird die Amidogruppe aromatischer Körper durch Chlor oder Brom ersetzt, wenn man die Aminbasen durch Natriumnitrit in Diazoverbindungen überführt und in wässeriger Lösung

---

[1] Berl. Ber. XV. 802.

[2] Ann. 242. 164.

mit einem Kupferoxydulsalz und Salzsäure oder Bromkalium und Schwefelsäure kocht.

So erhält man aus p-Toluidin in berechneter verdünnter Schwefelsäure gelöst auf Zusatz einer Natriumnitritlösung das Diazotoluolsulfat. Dieses tauscht beim Kochen mit Kupferbromür die beiden Stickstoffatome gegen Chlor aus und es entsteht p-Bromtoluol.

Beide Processe lassen sich in der Wärme zu gleicher Zeit ausführen unter der Vorsichtsmassregel, dass die Natriumnitritlösung allmälig zugesetzt wird. 125 g Kupfersulfat (½ Mol.), 360 g Bromkalium (3 Mol.), 200 g Kupferdrehspähne wurden mit einer Mischung von 110 g Schwefelsäure 1,8 spec. Gewicht (1 Mol.) in 800 g Wasser in einem Kolben mit Rückflusskühler bis annähernd zur Entfärbung gekocht und 107 g p-Toluidin (1 Mol.) unter Umschütteln hinzugefügt. Nach einer halben Stunde lässt man in den auf ca. 90° erwärmten Kolbeninhalt unter andauerndem Schwenken aus einem Scheidetrichter eine Lösung von 70 g Natriumnitrit in 400 g Wasser vorsichtig eintröpfeln. Unter heftiger Stickstoffentwickelung geht die Umsetzung vor sich.

Das gebildete Parabromtoluol wird sofort mit Wasserdampf abdestillirt und scheidet sich in der Vorlage als gelbes Oel ab, so lange nicht zu stark gekühlt wird, und erstarrt in der Kälte zu einer festen krystallinischen Masse, die durch wiederholtes Auswaschen mit Natronlauge von zugleich gebildeten Kresolen befreit und nach zweimaliger Destillation bei 185° völlig rein als weisse rhombische Krystalle, die bei 28,5° schmelzen, erhalten wird. Ausbeute 60 %.

Darstellung des p-Tritolylphosphin.

A. Michaelis und Reese hatten, wie bereits erwähnt, ähnlich wie nach der Fittig'schen Methode durch directes Einwirken von metallischem Natrium auf Phosphortrichlorid

und Brombenzol das Triphenylphosphin erhalten, indem der Phosphor in den Benzolkern an Stelle des Broms eintrat.

In gleicher Weise geht aus dem p-Bromtoluol bei Einhaltung besonderer Bedingungen, die ich im Nachstehenden beschreibe, das p-Tritolylphosphin leicht hervor.

Nach der Gleichung:

$3\,C_7H_7Br + PCl_3 + 6\,Na = 3\,NaCl + (C_7H_7)_3P + 3NaBr$

erfordern 100 g p-Bromtoluol 27 g Phosphortrichlorid und 27 g Natrium zur Umsetzung.

Die Reaction verläuft jedoch nur glatt bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Phosphortrichlorid und eines grösseren von Natrium.

100 g p-Bromtoluol und 35—40 g Phosphortrichlorid, in dem vierfachen Volumen völlig wasserfreien Aethers gelöst und mit ca. 60 g in äusserst kleine Scheibchen zerschnittenem Natrium versetzt, werden in einem mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen 2—3 Liter-Kolben 48 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dieser Zeit erst, wie mehrfache Beobachtungen bewiesen, tritt die eigentliche Reaction ein. Vorher bezeugte nur ein geringer Zerfall der Natriumscheibchen eine chemische Umsetzung, jetzt geht der Process unter heftigem, stossweisen Emporwerfen des Natriums vor sich.

Beseitigung der Wärmezufuhr verlangsamt die Einwirkung sofort, während starkes Schütteln des Kolbeninhaltes dieselbe befördert.

So hat man es in der Hand, bei sorgfältiger Regelung für eine gleichmässige, nicht zu starke Reaction nach weiteren 6 Stunden etwa den Process beendet zu sehen und ist dann der grössere Theil des Natriums in ein graublaues Pulver zerfallen, die Flüssigkeit selbst ist wasserhell geblieben, beim Schütteln wenig gelblich gefärbt durch geringe Mengen eines darin suspendirten gelben Pulvers, das auf dem Filter zurückbleibt.

Weitere Einwirkung schadet unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit bis zum Schwarzwerden des Bodensatzes. Es ist also unbedingt erforderlich, sogleich nach Beendigung des Hauptprocesses die kochende Aetherlösung abzufiltriren und den Rückstand nochmals mit wasserfreiem Aether warm auszuziehen.

Sind alle Vorsichtsmassregeln strenge beachtet, so ergiebt sich nach Abdestilliren des Aethers eine schön krystallinische, weisse Kruste von fast reinem p-Tritolylphosphin.

Eine sehr geringe Menge einer wenig unangenehm riechenden, fast farblosen ölartigen Flüssigkeit wird noch warm abgegossen.

Diese Krystallmasse, in kochendem Alkohol gelöst und aus heissem Alkohol umkrystallirt, ergiebt ein absolut reines Tritolylphosphin von 30% und mehr theoretischer Ausbeute.

Etwa vorhandenes Oxyd sowie die geringen Nebenproducte bleiben in der letzten Alkoholmutterlauge, worin sie sehr leicht löslich sind, zurück.

Ein Versuch, durch Anwendung eines grösseren Ueberschusses von Phosphortrichlorid auch eine grössere Ausbeute zu erhalten, ergab im Gegentheil viel harzige Producte von brauner Farbe und höchst widerlichem Geruch, daneben hatte sich fast auschliesslich das Oxyd des p-Tritolylphosphins gebildet.

In gleich ungünstiger Weise verlief ein Versuch, bei dem ich zur schnelleren Einleitung der Reaction 5 ccm Essigester allmälig zusetzte; letzterer war zweimal bei 75° fractionirt destillirt. Nach einer Stunde erst auf dem Dampfbade trat plötzlich eine so heftige Umsetzung ein, dass trotz starker Abkühlung der Aether völlig verdampfte und eine schmierige Masse zurückblieb, aus der nichts zu gewinnen war.

Zwei Versuche, bei Anwendung grösserer Mengen

gleiche Resultate zu erzielen, schlugen fehl; trotz peinlicher Beachtung aller Vorsichtsmassregeln bildete sich sowohl bei geringerem sowie grösserem Ueberschuss von Phosphortrichlorid neben viel braun gefärbten harzartigen Producten fast nur das Oxyd des p-Tritolylphosphins. Im letzteren Falle entstand anfangs wahrscheinlich das Chlorid des p-Tritolylphosphins, das ich später synthetisch durch Einleiten von getrocknetem Chlorgas in eine Aether- oder Chloroformlösung des p-Tritolylphosphins darstellte. Diese Verbindung krystallisirt aus Aether in glänzend weissen, dichtbüschelig gruppirten Nadeln. Dieselben konnten aber nicht analysirt werden, da sie bald an der Luft zerfliessen und durch die Feuchtigkeit derselben schneller durch Behandeln mit Kalilauge in das Oxyd des p-Tritolylphosphins übergehen.

Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen ölartigen Flüssigkeiten wurden behufs weiterer Gewinnung von p-Tritolylphosphinoxyd bis 200° abdestillirt, denn über 220° zersetzen sie sich theilweise unter Schwärzung. Es ging eine wasserhelle Flüssigkeit über von furchtbar unangenehmen Geruch, wahrscheinlich aus p-Tolylphosphin bestehend, das bei 178° siedet, und aus der Umsetzung früher gebildeter p-tolylphosphiniger Säure:

$$3\,(C_7H_7)PO_2H_2 = C_7H_7PH_2 + 2\,PO(C_7H_7)(OH)_2$$

entstanden sein konnte.

Es blieb eine bräunlich gefärbte, durchscheinende, beim Erkalten feste Masse zurück, die mit überschüssigem Brom unter Wasser erwärmt, darauf mit Kalilauge wiederholt bis zur Entfärbung gekocht und auf dem Saugfilter ausgewaschen noch erhebliche Mengen von p-Tritolylphosphinoxyd ergab, das durch mehrmalige Umkrystallisation aus Benzol gereinigt wurde.

Die Nebenproducte waren bei dem normalen Vorgange der Darstellung des p-Tritolylphosphins so gering, dass sie keine

nähere Untersuchung zuliessen. Ich erhielt zwar aus dem alkoholischen Auszuge der abgesiebten Natriumrückstände nach dem Eindampfen und Wiederauflösen in verdünnter Natronlauge auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine geringe Menge einer in Fäden aus Wasser krystallisirenden organischen Säure, die sich aber mit keiner bekannten Verbindung identificiren liess.

Das p-Tritolylphosphin
$(CH_3C_6H_4)_3P$

schmilzt bei 146° und krystallisirt aus heissem Benzol und Alkohol, sowie aus Schwefelkohlenstoff und Aether in stark lichtbrechenden, blendend weissen Prismen. Es ist fast unlöslich in Alkohol und Ligroin, mehr in kochendem Alkohol und Aether, leicht löslich in kochendem Benzol, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig.

I. 0,3053 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,9289 CO_2
0,1960 H_2O.

II. 0,2864 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,8716 CO_2
0,1806 H_2O.

	Berechnet für $(CH_3C_6H_4)_3P$:	Gefunden: I.	II.
C:	82,90%	82,96%	82,72%
H:	6,91%	7,14%	6,98%.

Eine Phosphorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich in einen geräumigen Porcellantiegel auf eine Schicht trockener Soda unter vorsichtigem Erhitzen ganz allmälig ein Gemisch der Substanz mit 5 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter eintrug. Die weisse Schmelze wurde mit Wasser ausgezogen, das mit Salzsäure übersättigte, darauf ammoniakalisch gemachte Filtrat durch Magnesiamixtur gefällt und nach einigen Stunden

der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag durch Glühen als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

0,5372 g Substanz gaben 0,1934 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet	Gefunden:
	für $(CH_3C_6H_4)_3P$:	
P:	10,19 %	10,07 %.

Das p-Tritolylphosphin wird durch trocknes Salzsäuregas nicht verändert. In concentrirter Salzsäure sowie Schwefelsäure ist es löslich, scheidet sich aber in Wasser gegossen unverändert ab.

Trocknes Chlorgas verwandelt das p-Tritolylphosphin unter Erwärmung in eine grüne, durchscheinende, glasige Masse, die in Aether theilweise löslich ist und beim Verdunsten desselben dicht büschelig gruppirte, weisse glänzende Krystallnadeln liefert, wie bereits erörtert, die wahrscheinlich aus p-Tritolylphosphinchlorid bestehen, aber bald zerfliessen, in Chloroform löslich sind und allmälig durch Wasseranziehung aus der Luft, leichter noch beim Behandeln mit Kali- oder Natronlauge in das Oxyd übergehen.

Brom in Aether gelöst bewirkt in einer ätherischen Lösung von p-Tritolylphosphin eine weisse Fällung, wahrscheinlich von p-Tritolylphosphinbromid, welches auf dem Filter wie die Chlorverbindung sich in eine syrupartige Flüssigkeit verwandelt.

In rauchender Salpetersäure löst sich das p-Tritolylphosphin unter Erwärmen, und in Wasser gegossen scheidet sich eine anfangs ölige, dann fest werdende Masse ab, die aus kochendem Alkohol in gelbgefärbten Blättern krystallisirt. Wahrscheinlich bildet sich zuerst p-Tritolylphosphinoxydnitrat, das sehr unbeständig allmälig in p-Tritolylphosphinoxyd übergeht.

Der Stickstoffgehalt der lufttrockenen Substanz bereits wurde zu niedrig gefunden.

0,9652 g Substanz lieferten 38 ccm Stickstoff bei 777 mm Druck und 17° Temperatur.

Berechnet für $(C_7H_7)_3P(NO_3)_2$:	Gefunden:
6,54 %	4,65 %.

Im Reagensglase erhitzt, zersetzt es sich unter Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen. Unlöslich in Ligroin ist es wie das Oxyd, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und schmilzt bei 98°.

Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das p-Tritolylphosphin zu p-Tritolylphosphin-Quecksilberchlorid, wenn man ihre Aetherlösungen zusammenbringt. Der sofort entstandene weisse Niederschlag ist sehr wenig löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure.

p-Tritolylphosphinoxyd.

$(CH_3C_6H_4)_3PO + {}^1/_2H_2O$.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf gepulvertes p-Tritolylphosphin, besser aber durch Erwärmen mit überschüssigem Brom unter Wasser und Kochen mit Natronlauge bis zur Entfärbung erhält man nach dem Abwaschen und Umkrystallisiren aus kochendem Benzol das reine p-Tritolylphosphinoxyd. Dabei ist es nothwendig, das Ganze dauernd mit einem Glasstabe in einer Porcellanschale zu rühren, so lange die Substanz als zusammenhängende Schicht auf der Lauge schwimmt.

Diese krystallinische Verbindung enthält ${}^1/_2$ Mol. Wasser oder ist ein Anhydrid des Hydroxydes $(CH_3C_6H_4)_3P(OH)_2$ von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix}(CH_3C_6H_4)_3P & OH \\ (CH_3C_6H_4)_3P & > O \\ & OH.\end{matrix}$$

I. 0,3983 g der lufttrockenen Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat

0,2438 g H_2O
1,1148 g CO_2.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3PO + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
C:	76,59 %	76,32 %
H:	6,69 %	6,84 %.

II. 0,5232 g der lufttrockenen Substanz nahmen bei 100—110° 0,0142 g ab.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3PO + {}^1/_2H_2O$:	Gefunden:
$1{}^1/_2 H_2O$	2,73 %	2,71 %.

0,4322 g der bei 100--110° getrockneten Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat

0,2571 g H_2O
1,2450 g CO_2.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3PO$:	Gefunden:
C:	78,75 %	78,58 %
H:	6,56 %	6,60 %.

Das p-Tritolylphosphinoxyd ist völlig unlöslich selbst in kochendem Wasser, schwer in Ligroin, leichter löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und sehr leicht löslich in Alkohol, aus dem es schwer krystallisirt zu erhalten ist; am schönsten krystallisirt es aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

p-Tritolylphosphinsulfid.

$(CH_3C_6H_4)_3PS$.

p-Tritolylphosphin (6 Theile) vereinigt sich mit der berechneten Menge Schwefel (1 Theil) in erwärmter

Schwefelkohlenstofflösung. Nach dem Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst, wobei sich das Sulfid im erkaltenden Filtrat sofort in langen weissen, stark glänzenden Krystallnadeln abscheidet, die bald von der Mutterlauge getrennt durch Umkrystallisation schneeweiss erhalten werden. Auch durch Lösen des Schwefelkohlenstoffrückstandes in kochendem Aether, aus dem sich das Sulfid klein krystallinisch abscheidet, kann es durch Umkrystallisation aus kochendem Alkohol schön gewonnen werden.

Zur Bestimmung des Schwefels erhitzte ich die in einem Röhrchen abgewogene Substanz mit überschüssigem Brom (3 g) und Wasser im zugeschmolzenen Rohre 5 Stunden lang auf 150°. Der Rohrinhalt wurde vom überschüssigen Brom durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Dampfbade in einer Schale mit aufgelegtem Uhrglase befreit, filtrirt und die Schwefelsäure heiss als Baryumsulfat gefällt.

0,4320 g Substanz gaben 0,2980 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3PS$:	Gefunden:
S:	9,53 %	9,46 %.

Das p-Tritolylphosphinsulfid schmilzt bei 182°, ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

p-Tritolylphosphinselenid.

$(CH_3C_6H_4)_3PSe$.

Beim vorsichtigen Erhitzen einer innigen Mischung von p-Tritolylphosphin (3 Theile) mit gepulvertem Selen (1 Theil), bis die helle Flüssigkeit anfängt bräunlich zu werden, findet die chemische Vereinigung der genannten Substanzen leicht statt. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse, die verrieben

und mit Aether zur Entfernung des überschüssigen p-Tritolylphosphins ausgezogen, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol reines, schneeweisses, in feinen seidenglänzenden langen Nadeln krystallisirendes p-Tritolylphosphinselenid ergiebt. Den Gehalt an Selen bestimmte ich durch Oxydation mit Brom und Wasser. Zu diesem Zwecke liess ich auf die gepulverte Substanz Brom unter Wasser bei häufigem Umschütteln einen Tag einwirken. Das frei gewordene Selen wird durch das überschüssige Brom zu seleniger und Selensäure oxydirt und durch Uebersättigung mit Ammoniak in das entsprechende Salz übergeführt. Das Filtrat, mit etwas Kochsalz und überschüssiger Salzsäure versetzt, wurde auf dem Dampfbade concentrirt. Bei andauerndem Erwärmen und allmäligem Zusatz von wässeriger schwefeliger Säure wurde das Selen als schwarzer Niederschlag abgeschieden, der abfiltrirt und bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde.

0,4326 g Substanz gaben 0,0876 g Selen.

	Berechnet für $(C_7H_7)_3PSe$:	Gefunden:
Se:	20,63 %	20,25 %.

Das p-Tritolylphosphinselenid ist sehr wenig löslich in Aether, mässig in heissem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, es schmilzt bei 193°.

Alkylderivate des Tritolylphosphins.

Die Alkyljodide addirt das p-Tritolylphosphin unter Bildung von Phosphoniumverbindungen. Am besten geht die Vereinigung berechneter Mengen beider Substanzen im zugeschmolzenen Rohre einige Stunden bis zu 100° erhitzt vor sich. Höhere Temperatur und ein grösserer Ueberschuss des Alkyljodids bewirkt leicht Zersetzung

durch Abspaltung von freiem Jod und ist daher möglichst zu vermeiden.

Ueberhaupt sind diese Additionsproducte an der Luft leicht zersetzlich und mit steigendem Molekulargewicht schwerer rein und weiss zu erhalten.

Sie schmelzen in kochendem Wasser und krystallisiren leicht daraus, schwerer aus Alkohol, die Alkyljodidverbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt nur aus einer Mischung beider. So nimmt die Löslichkeit nach oben hin in Alkohol zu, aber in Wasser ab.

Die Verbindungen sind in Aether kaum löslich, daher benutzt man letzteren zur Entfernung von unverändertem p-Tritolylphosphin und überschüssigem Jodalkyl. Unlöslich in Benzol und Petroleumäther, sind die p-Tritolylphosphinalkyljodide in Chloroform und Spiritus leicht löslich.

p-Tritolylmethylphosphoniumjodid.

$$(CH_3C_6H_4)_3P<^{J}_{CH_3}.$$

Die Einwirkung des Methyljodids auf p-Tritolylphosphin geht schon in der Kälte vor sich und wird durch Wärme unterstützt. Werden 10 Theile gepulvertes p-Tritolylphosphin in einem Reagensglase mit 5 Theilen Methyljodid vermischt im Dampfbade vorsichtig erwärmt, so erstarrt das Ganze zu einer festen krystallinischen Masse. Mit Aether ausgeschüttelt, in kochendem Wasser gelöst und filtrirt scheiden sich nach dem Erkalten flach nadelförmige weisse Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus Alkohol reines p-Tritolylphosphoniummethyljodid ergeben.

Aus Wasser krystallisirt es mit einem Molekül Krystallwasser.

0,4764 g Substanz verloren bei 100° 0,0169 g.

	Berechnet	Gefunden:
für $(C_7H_7)_3PCH_3J + H_2O$:		
$1\,H_2O$:	3,85 %	3,55 %.

Aus Alkohol krystallisirt dasselbe säulenförmig mit 1 Molekül Alkohol, wie aus zwei Wägungen hervorging.

I. 0,8020 g Substanz nahmen bei 100° 0,0740 g ab.
II. 0,3840 g Substanz verloren bei 100° 0,0352 g.

	Berechnet	Gefunden:	
für $(C_7H_7)_3PCH_3J + C_2H_6O$:		I.	II.
$1\,C_2H_6O$:	9,35 %	9,22 %	9,17 %.

Zur Jodbestimmung wurde die in heissem Wasser gelöste Substanz mit Silbernitrat gefällt und das abgeschiedene Jodsilber zuerst mit heissem Wasser, dann mit Alkohol und Aether ausgewaschen.

0,8620 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,4530 g Ag J.

	Berechnet	Gefunden:
	für $(C_7H_7)_3CH_3PJ$:	
J:	28,48 %	28,33 %.

Schmelzpunkt: 108°.

p-Tritolyläthylphosphoniumjodid.

$(CH_3C_6H_4)_3C_2H_5PJ$.

Durch Erhitzen von 10 Theilen gepulvertem p-Tritolylphosphin mit 5 Theilen Aethyljodid im zugeschmolzenen Rohre ca. 5 Stunden bis 100° lässt sich das Additionsproduct leicht erhalten. Die gebildete Krystallmasse, mit Aether gewaschen und in kochendem Wasser gelöst, scheidet sich beim Erkalten in feinen glänzenden, schuppenförmigen weissen Krystallen ab, und wird durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt.

Aus Alkohol krystallisirt es dicht strahlenförmig rosettenartig, aus Wasser breit nadelförmig. Beide

Krystallformen verlieren beim Erhitzen zwischen 100—110° nichts an Gewicht, besitzen daher im Gegensatze zu dem p-Tritolylmethylphosphoniumjodid kein Krystallwasser.

0,6735 g Substanz gaben 0,3420 g Ag J.

	Berechnet	Gefunden:
	für $(C_7H_7)_3C_2H_5PJ$:	
J:	27,61%	27,44%.

Das p-Tritolyläthylphosphoniumjodid schmilzt bei 185°.

p-Tritolylpropylphosphoniumjodid.

$(CH_3C_6H_4)_3C_3H_7PJ$.

In gleicher Weise wie das p-Tritolyläthylphosphoniumjodid gewinnt man aus 10 Theilen p-Tritolylphosphin und 5 Theilen Propyljodid das p-Tritolylpropylphosphoniumjodid.

0,6388 g Substanz gaben 0,3148 g Ag J.

	Berechnet	Gefunden:
	für $(C_7H_7)_3C_3H_7PJ$:	
J:	26,79%	26,62%.

Schmelzpunkt: 182°.

p-Tritolylisopropylphosphoniumjodid.

$$(CH_3C_6H_4)_3P<\begin{matrix}J\\CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}.$$

Anfangs erhielt ich durch Erhitzen von p-Tritolylphosphin mit Isopropyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf 120—130° nur braun gefärbte Zersetzungsproducte, die in spirituöser Lösung eine schmierige Masse gaben. Als ich die Vereinigung später bei niedrigerer Temperatur durch Einstellen der Röhren 10 Stunden in kochendes Wasser herbeizuführen suchte, erhielt ich das p-Tritolylisopropylphosphoniumjodid, wenn auch nur in geringer Ausbeute, in sternförmig gruppirten weissen Nadeln, die aus verdünntem

Alkohol umkrystallisirt den Schmelzpunkt 184° zeigten. Dieselben verändern sich an der Luft sehr schnell.

p-Tritolylisobutylphosphoniumjodid.

$$(CH_3 C_6 H_4)_3 P{<}^{J}_{CH_2 - CH{<}^{CH_3}_{CH_3}}.$$

Das p-Tritolylisobutylphosphoniumjodid lässt sich ebenso schwer wie das p-Tritolylisopropylphosphoniumjodid erhalten, schmilzt bei 194°, ist nur schwierig von dem anhängenden Harze zu befreien und verändert sich an der Luft leicht.

p-Tritolylmethylphosphoniumchlorid.

$$(CH_3 C_6 H_4)_3 P{<}^{Cl}_{CH_3}.$$

Durch Kochen einer wässerigen Lösung eines Phosphoniumjodids mit frisch gefälltem Chlorsilber, bis eine abfiltrirte Probe keine Jodreaction mehr ergiebt, lassen sich die Chloride derselben Verbindung erhalten.

So bildete sich durch Behandeln einer p-Tritolylmethylphosphoniumjodidlösung mit Chlorsilber im Ueberschuss das p-Tritolylmethylphosphoniumchlorid und blieb nach dem Eindampfen des Filtrats als krystallinische Masse zurück. Aus Alkohol krystallisirt es in länglichen Blättern.

In Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht löslich, ist es unlöslich in Aether, Ligroin, Benzol.

0,4837 g Substanz verloren bei 100° 0,044 g.

	Berechnet	Gefunden:
für $(C_7 H_7)_3 CH_3 PCl + 2 H_2 O$:		
$2 H_2 O$:	9,22 %	9,09 %.

Das p-Tritolylmethylphosphoniumchlorid krystallisirt also mit 2 Molekülen Wasser, und schmilzt bei 80°.

0,5676 g der bei 100—110° getrockneten Substanz gaben 0,2276 g Ag Cl.

	Berechnet	Gefunden:
für $(C_7H_7)_3CH_3PCl$:		
Cl:	10,01 %	9,92 %.

Aus der wässerigen Lösung des p-Tritolylmethylphosphoniumchlorid fällt auf Zusatz von Platinchlorid das

p-Tritolylmethylphosphoniumplatinchlorid

$$\left[(CH_3C_6H_4)_3P{<}\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

das aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Nadeln krystallisirt.

Zur Bestimmung des Platingehaltes glühte ich die Substanz mit Soda (6 Theilen) und Salpeter (1 Theil), zog die Schmelze mit Wasser aus und wusch das zurückbleibende Platin mit salzsäurehaltigem Wasser aus und glühte es sammt Filter im Platintiegel bis zum constanten Gewicht.

0,6218 g Substanz gab 0,1152 Pt.

	Berechnet	Gefunden:
für $[(C_7H_7)_3CH_3PCl]_2PtCl_4$:		
Pt	18,80 %	18,52 %.

Um das Chlor oder Jod der Phosphoniumverbindungen durch die OH-Gruppe zu substituiren, schüttelte ich eine concentrirte Lösung des p-Tritolylmethylphosphoniumjodids oder Chlorids mit ganz frisch gefälltem und ausgewaschenen überschüssigen Silberoxyd. Nach kurzer Zeit bereits war die Substitution beendet, das klare Filtrat gab mit Salpetersäure angesäuert auf Zusatz von Silbernitratlösung weder

eine Fällung noch Trübung; das Jod war als Jodsilber abgeschieden und die Lösung, welche stark alkalisch war, enthielt das p-Tritolylmethylphosphoniumhydroxyd:

$$2\left[(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}\right]+Ag_2O+H_2O=$$

$$2\left[(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right]+2\,AgJ.$$

Zum weiteren Nachweis führte ich diese Verbindung nach Uebersättigung mit Salzsäure in das p-Tritolylmethylphosphoniumchlorid über und fällte dasselbe als Doppelsalz mit Platinchlorid. Letzteres krystallisirte aus der heissen Lösung in gelbrothen Nadeln, zeigte den Schmelzpunkt 245° und stimmte so mit den Eigenschaften des bereits analysirten p-Tritolylmethylphosphoniumplatinchlorids überein.

A. Michaelis[1] und v. Soden hatten aber bereits bei der Behandlung des Triphenylmethylphosphoniumjodids mit feuchtem Silberoxyd nachgewiesen, dass ersteres unter Abspaltung eines Moleküls Benzol in das Diphenylmethylphosphinoxyd übergeht, dass also in den substituirten Phosphoniumbasen der Alkylrest mit dem Phosphor verbunden bleibt, während die Wasserstoffverbindung des aromatischen Restes austritt.

Daher schien es wahrscheinlich, dass auch das p-Tritolylmethylphosphoniumhydroxyd beim Erwärmen seiner Lösung in p-Ditolylmethylphosphinoxyd und Toluol zerfallen würde.

Diese Voraussetzung bestätigte sich nach dem Eindampfen der stark alkalischen Lösung des p-Tritolylmethylphosphoniumhydroxyds, ich erhielt einen Rückstand, der von heissem Benzol aufgenommen, nach dem Abdestilliren des Benzols mit Alkohol eine völlig neutrale Lösung giebt.

[1] Ann. 229, 295.

Schneller geht die Zersetzung des p-Tritolylmethylphosphoniumjodids zu p-Ditolylmethylphosphinoxyd mit Kalilauge vor sich; hierbei ist die Abspaltung von Toluol durch den Geruch erkennbar. Das auf der Flüssigkeit in Tropfen ausgeschiedene Oel wurde mit Aether ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet der vorsichtigen Destillation unterworfen; bei 110° entstanden Dämpfe, die nach dem Siedepunkt zu urtheilen von Toluol herrührten, die aber kein nennenswerthes Destillat ergaben, da die zur Verfügung stehende Flüssigkeitsmenge zu gering war.

Die Zersetzung geht nach der Gleichung vor sich:

$$(C_7H_7)_3P<\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}+KHO=$$
$$(C_7H_7)_2CH_3PO+C_7H_8+KJ.$$

p-Ditolylmethylphosphinoxyd.
$(CH_3C_6H_4)_2CH_3PO.$

Eine concentrirte Lösung des p-Tritolylmethylphosphoniumjodids (4 Theile) in Wasser wird mit überschüssiger Kalilauge (etwa 1 Theil) völlig eingedampft und der Rückstand mit heissem Benzol ausgezogen. Letzteres destillirt man ab und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf, aus welchem beim Verdunsten das p-Ditolylmethylphosphinoxyd als strahlig krystallinische Masse verbleibt.

0,2093 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,5648 CO_2
0,1351 H_2O.

Berechnet für $(CH_3C_6H_4)_2CH_3PO$:	Gefunden:
C: 73,77 %	73,58 %
H: 6,97 %	7,16 %

Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heissem Benzol, weniger in Aether, ist das p-Ditolylmethylphosphinoxyd unlöslich in Ligroin. Schmelzpunkt 143°.

Trinitroparatritolylphosphinoxyd.

$(CH_3\ C_6\ H_3\ NO_2)_3\ PO.$

Durch die Behandlung des p-Tritolylphosphins mit rauchender Salpetersäure war, wie bereits gezeigt, nur das Nitrat und daneben das Oxyd desselben entstanden. Ich versuchte daher die Nitrirung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und verwandte dazu gleich das Oxyd des p-Tritolylphosphins.

Zehn Theile desselben gepulvert wurden ganz allmälig in ein erkaltetes Gemisch von 20 Theilen rauchender Salpetersäure und 50 Theilen concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Ich vollzog die Nitrirung bei Anwendung des reinen Oxyds in einer weithalsigen Glasstöpselflasche unter abwechselnd starkem Schütteln und Einstellen in kaltes Wasser. Nach 15 Minuten ist dieselbe beendet und wird die fast farblose Lösung sogleich in eine grosse Menge Wasser unter starkem Umrühren eingetröpfelt, wobei sich das Nitroproduct in feinkrystallinischen Flocken schwach gelblich gefärbt abscheidet.

Nach wiederholtem sorgfältigen Auswaschen auf dem Saugfilter, später mit Sodalösung, Nachwaschen mit destillirtem Wasser und Trocknen, krystallisirt dasselbe aus kochendem absoluten Alkohol in sternförmig gruppirten, stark lichtbrechenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln.

Es hatte sich das Trinitroparatritolylphosphinoxyd gebildet, indem je ein Wasserstoffatom der drei Tolylgruppen im Kern durch NO_2 ersetzt war. Eine vollständige Analyse gab folgende Resultate:

0,5880 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 46,5 ccm Stickstoff bei 772 mm Luftdruck und 19° Temperatur.

0,3168 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,6427 CO_2

0,1160 H_2O.

0,6776 g Substanz gaben 0,1614 $Mg_2 P_2 O_7$.

	Berechnet für $(CH_3 C_6 H_3 NO_2)_3 PO$:	Gefunden:
N:	9,23	9,28
C:	55,38	55,30
H:	3,95	4,07
P:	6,79	6,64

Die Phosphorbestimmung wurde in gleicher Weise ausgeführt wie beim p-Tritolylphosphin beschrieben.

Das Trinitroparatritolylphosphinoxyd hat den Schmelzpunkt 153°, ist unlöslich in Wasser, wenig in Aether und kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol.

Im Reagensglase erhitzt, verpufft es heftig bei höherer Temperatur unter Feuererscheinung. Mit Natronlauge gekocht, verändert es sich nicht.

Triamidoparatritolylphosphinoxyd.
$(CH_3 C_6 H_4 NH_2)_3 PO$.

Um die Nitrogruppe des Trinitroparatritolylphosphinoxyds in die Amidogruppe überzuführen, liess ich Zinn auf Trinitroparatritolylphosphinoxyd, in mässig concentrirter Salzsäure vertheilt, zwölf Stunden in der Kälte einwirken und erwärmte dann einige Zeit auf dem Dampfbade.

Die mit Wasser verdünnte und durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite und filtrirte Lösung gab mit überschüssiger Kalilauge einen Niederschlag, der aber durch die längere Dauer der Einwirkung braun gefärbt war und auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nicht ungefärbt zu erhalten war.

Um schneller und besser zum Ziele zu gelangen, versuchte ich daher, mit rauchender concentrirter Salzsäure und Zinn in der Wärme die Nitroverbindung in die Amidoverbindung überzuführen, ohne eine Abspaltung des Phosphors herbeizuführen, und benutzte folgendes Verfahren mit Erfolg.

Zehn Theile Trinitroparatritolylphosphinoxyd werden mit hundert Theilen concentrirter Salzsäure im Porcellanmörser verrieben und darauf im Dampfbade unter andauerndem Schütteln allmälig mit zehn Theilen Zinn (Staniol) versetzt. Nachdem letzteres und die Substanz fast völlig in Lösung übergegangen war, verdünnte ich mit dem 4fachen Volum Wasser, filtrirte und fällte das gelöste Zinn durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff. Das Filtrat, auf ein Viertel seines Volumens eingedampft und erkaltet, giebt mit überschüssiger reiner Natronlauge versetzt einen voluminösen weissen Niederschlag, der auf dem Saugfilter gesammelt und mit kaltem Wasser, worin er nur sehr wenig löslich ist, ausgewaschen, nach dem Trocknen aus kochendem Alkohol in kurzen, weissen, warzenförmig vereinigten Krystallnädelchen sich beim Erkalten ausscheidet. Schmelzpunkt 235°. Aus Alkohol krystallisirt der Körper mit einem Molekül Alkohol, wie aus zwei Untersuchungen hervorging, die Krystalle verwittern leicht an der Luft und zerfallen bei 100—110° vollständig zu einem weissen Pulver von alkoholfreiem Triamidoparatritolylphosphinoxyd.

I. 0,6351 g Substanz verloren bei 100—110° 0,0702 g.
II. 0,4764 g Substanz nahmen bei 100—110° 0,0525 g ab.

	Berechnet	Gefunden:	
für $(CH_3 C_6 H_4 NH_2)_3 PO$:		I.	II.
1 $C_2 H_6 O$	11,19	11,05	11,02.

0,4142 g der bei 100—110° getrockneten Substanz gaben bei 778 mm Luftdruck und 17° 40 ccm Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
N:	11,50	11,52.

0,4854 g Substanz bei 100 110° getrocknet gaben 0,1443 $Mg_2 P_2 O_7$.

	Berechnet	Gefunden:
für $(CH_3 CH_3 NH_2)_3 PO$:		
P:	8,49 %	8,30 %.

Die schwachsalzsaure Lösung, mit Eisenchloridlösung oder mit einer Spur frischgefällten Mangansuperoxyds versetzt, färbt sich roth. Eine gleich rothe Färbung wird der salzsauren Lösung des Triamidoparatritolylphosphinoxyds durch einen Tropfen einer Kaliumchromatlösung ertheilt. Das Platindoppelsalz ist in Alkohol und Salzsäure löslich und wird durch Wasser als gelbrothes krystallinisches Pulver gefällt. In säurehaltigem Wasser gelöst und zur Trockne verdampft, scheidet sich das entsprechende Salz des Triamidoparatritolylphosphinoxyds nach dem Wiederauflösen in wenig kochendem Wasser und Erkalten als weisse strahlige Krystallmasse ab.

Durch Oxydation der Tolylphosphinsäure mittelst Kaliumpermanganat wurde von A. Michaelis[1] und Paneck die Benzophosphinsäure $C_6H_4\begin{matrix}CO\,OH\\PO\,(OH)_2\end{matrix}$ dargestellt. In derselben Weise versuchte ich die Ueberführung einer oder drei Seitengruppen des p-Tritolylphosphins in Carboxyl, indem ich zehn Theile p-Tritolylphosphin gepulvert in 1000 Theilen Wasser vertheilte und bei einer Temperatur bis 60° eine wässerige Lösung von 30 Theilen Kaliumpermanganat allmälig zusetzte. Es war aber selbst nach 8 Tagen trotz häufigem Umschütteln nur eine theilweise Einwirkung bemerkbar, und ich erhielt nach dem Eindampfen und Ausziehen des Rückstandes mit Aether nur das Oxyd des p-Tritolylphosphins, konnte aber eine etwa daneben gebildete Säure nicht nachweisen. Die erwünschte Einwirkung war ausgeblieben wohl in Folge der völligen Unlöslichkeit des p-Tritolylphosphinoxyds in Wasser.

Ich benutzte daher zu einem anderen Versuche eine Lösung des p-Tritolylphosphinoxyds in Essigsäure und als Oxydationsmittel Chromsäure, die ich bei 40—50° ganz

[1] Berl. Ber. 14. 405.

allmälig in starker Verdünnung einwirken liess. Das Oxyd des p-Tritolylphosphins konnte ich anwenden, da der vorangegangene Versuch ergeben hatte, dass der Phosphor vor allem oxydirt wird. So erhielt ich nach folgendem Verfahren zwar eine geringe Ausbeute, aber ein völlig reines Oxydationsproduct.

p-Tribenzophosphinsäure.
$(CO\,OH\,C_6\,H_4)_3\,PO.$

10 Theile p-Tritolylphosphinoxyd werden in 300 Theilen Eisessig gelöst und bei steter Temperatur von 40—50° mit der Lösung einer berechneten Menge Chromsäure (20 Theilen) in Eisessig (200 Theilen) nach und nach versetzt, so dass nach 10 Tagen etwa die Oxydation erst abgeschlossen ist. Bei gewöhnlicher Temperatur findet kaum Einwirkung statt.

Nach der Beendigung des Processes wird die das Oxydationsproduct und essigsaures Chromoxyd enthaltende Lösung unter Zusatz von wenig Alkohol, um etwa noch vorhandene überschüssige Chromsäure zu reduciren, im Dampfbade zur Trockne gebracht. Der grüne zerriebene, von freier Essigsäure befreite Rückstand, in derselben Porzellanschale mit überschüssiger Natronlauge erwärmt, erstarrt bald zu einem Brei von grünem Chromoxyd, der mit genügend heissem Wasser versetzt, auf dem Filter zurückbleibt, während die wasserhelle Salzlösung in überschüssige Salzsäure filtrirt bei starkem Umrühren einen flockigen, reichlichen Niederschlag abscheidet. Letzterer mit kaltem Wasser, worin er kaum löslich ist, ausgewaschen, löst sich nach dem Trocknen leicht in Alkohol.

Diese filtrirte heisse Alkohollösung liess ich mit 2 Volumen heissem Wasser versetzt in einem verschlossenen Gefässe ca. 12 Stunden stehen und befreite dieselbe darauf durch Filtration vom ausgeschiedenen Harze. Aus dem Filtrat fällt nach dem Verdunsten des Alkohols bei

gewöhnlicher Temperatur die Säure in feinkörnig krystallinisch weissen Flocken aus, die durch eine gleiche Behandlung nochmals gereinigt wird.

0,1332 g Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Breichromat 0,2999 CO_2
0,0481 H_2O.

	Berechnet für $(CO\,OH\,C_6\,H_4)_3\,PO$:	Gefunden:
C:	61,46 %	61,41 %
H:	3,66 %	4,01 %

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure unverändert und giebt beim Erhitzen mit Kalk ein harziges Destillat, das ich nicht näher untersuchen konnte.

Die reine p-Tribenzophosphinsäure ist in Alkohol und Essigsäure leicht löslich, wenig löslich in Benzol, in kaltem Wasser und Aether. In heissem Wasser schmilzt dieselbe, ist milchig trübe, löslich, und scheidet sich nach dem Erkalten krystallinisch wieder ab. Schmelzpunkt 247°. Aus dem bei der Darstellung erhaltenen Nebenproduct, welches harzartig schon unter 100° erweichte, konnte ich keinen einheitlichen Körper mehr gewinnen.

Das Silbersalz entsteht aus der schwach ammoniakalischen Lösung durch Fällung mit Silbernitrat als rein weisser Niederschlag, der in viel kaltem salpetersäure- oder ammoniakhaltigem Wasser löslich ist und durch Alkohol wieder gefällt wird. Das frisch gefällte Silbersalz wurde auf einem Filter gesammelt, zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, vor Licht geschützt bei 50° getrocknet und sofort nach dem Trocknen die gewogene, völlig weisse Substanz in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und nach dem Erhitzen im Filtrat durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt und bestimmt.

0,6118 g Substanz gaben 0,3542 Ag Cl.

	Berechnet	Gefunden:
für $(C_6 H_4 CO O Ag)_3 PO$:		
Ag:	44,32 %	43,57 %

Der p-Tribenzphosphinsäuremethylester bildet sich unter Wärmeentwickelung und heftiger Reaction beim Uebergiessen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl. In Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform und Benzol leicht löslich, aus letzterem sich beim Verdunsten krystallinisch abscheidend, ist es unlöslich in Ligroin. Schmelzpunkt 105°.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis, für den werthvollen Rath, den mir derselbe bei dieser Arbeit stets in so liebenswürdiger Weise zu Theil werden liess, meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Felix Ohm.